

## 公開特許公報

昭53—146758

⑫Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 L 85/02  
C 08 K 5/38

識別記号  
CAM

⑬日本分類  
25(1) D 93  
25(1) A 232

庁内整理番号  
6779-4J  
7016-4J

⑭公開 昭和53年(1978)12月20日

発明の数 13  
審査請求 有

(全 7 頁)

## ⑮ポリホスファゼンの安定化

ロン・カスタートン・アベニュー  
—200

⑯特 願 昭53—32248

⑰出 願 人

⑱出 願 昭53(1978)3月20日

ザ・ファイアーストーン・タイ  
ヤ・アンド・ラバー・カンパニ  
—優先権主張 ⑲1977年3月21日⑳アメリカ国  
(US)㉑779390アメリカ合衆国オハイオ州アク  
ロン・ファイアーストーン・パ  
ークウェイ1200㉒発 明 者 デルマー・フレデリック・ロー  
ア・ジュニア

㉓代 理 人 弁理士 河野昭

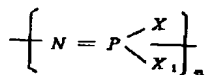
アメリカ合衆国オハイオ州アク

明細書の抄略(内容に変更なし)  
明 細 書

1. 発明の名称 ポリホスファゼンの安定化

2. 特許請求の範囲

1. 熱老化に対して安定化されたポリ(ホス  
ファゼン組成物において、(1)一般式



(上記一般式中、 $n$ は20から約50,000  
までの整数を示し、 $X$ および $X_1$ はおの  
のがアルコキシ、置換アルコキシ、アリー  
ルオキシ、置換アリールオキシ、ヒドロキ  
シおよびアミノから選ばれる1種の置換基  
を示し、且つ $X$ および $X_1$ は $-P=N-$ 主  
鎖に沿ってランダムに分布しており且つポ  
リ(ホスファゼン)は1個または2個以上  
のランダムに分布した基を含む)

で示されるポリ(ホスファゼン)と(2)上記  
ポリ(ホスファゼン)と相溶性で且つ上記  
ポリ(ホスファゼン)を熱分解に対して安

(1)

定化させるために十分な量で存在する有機  
化合物であつて、置換ピコリン酸アミドお  
よび置換チオピコリン酸アミドから選ばれ  
る有機化合物および上記ピコリン酸アミド  
を安定剤として有効にさせるために十分な  
量の塩基性酸化物から成る安定剤とから成  
る組成物。

2. ピコリン酸アミドまたはチオピコリン酸  
アミドが0.05～5.0重量%の量で存在す  
る、特許請求の範囲第1項記載の組成物。  
3.  $X$ および $X_1$ がフルオルアルコキシまた  
はフルオルアリールオキシ基である、特許  
請求の範囲第1項または第2項記載の組成  
物。  
4. 塩基性酸化物が $MgO$ である、特許請求の  
範囲第1項～第3項のいずれか1項記載の  
組成物。  
5. ピコリン酸アミドがヒドロキシ、アルキ  
ル、アリール、アルコキシおよびハロゲン  
から選ばれる置換基で置換されている、特

(2)

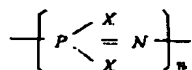
特許請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項記載の組成物。

6.  $MgO$  が重量でピコリン酸アミドの1～20倍であり且つ  $MgO$  の量が上記ポリホスファゼンの1～20重量部の範囲である、特許請求の範囲第4項または第5項記載の組成物。
7. ピコリン酸アミドが3-ヒドロキシピコリン酸アミドである、前記特許請求の範囲のいずれか1項記載の組成物。
8. 本質的に前記特許請求の範囲のいずれか1項記載の安定化ポリホスファゼンから成る繊維。
9. 本質的に特許請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項記載の安定化ポリホスファゼンから成る加硫物品。
10. 基  $X$  および  $X_1$  の0.2～5.0%が不飽和である、特許請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項記載の組成物。
11. 基  $X$  が  $OCH_2CF_3$  であり且つ基  $X_1$  が

(3)

協力的な化学的および物理的性質を兼備している点で最近ポリホスファゼンに対してかなりの注意が払われており、最近、多数の科学論文ならびに中でも米国特許第3,370,020号、第3,515,688号、第3,700,629号、第3,702,833号、第3,853,794号、第3,856,712号、第3,856,713号、第3,883,451号、第3,972,841号中に記載されている。

本明細書中において、ポリホスファゼンという用語は上記特許に記載されている重合体ならびに一般式



(上記一般式中、 $X$  はアルコキシ、置換アルコキシ (フルオルアルコキシを含む)、アリールオキシ、置換アリールオキシ、アミノおよびその他のかかる基のような1価の基であり且つ幾つかの  $X$  基は全部が同じであつても

(5)

特開昭53-146758(2)

$OCH_2(CF_3)_yCF_2H$  (ここで  $y$  は1、3、5

7または9であり且つこれらの混合物である)と  $OC_6H_4CH_2CH=CH_2$  との混合物である、特許請求の範囲第10項記載の組成物。

12.  $X : X_1$  の比が95:5～50:50であり且つさらに0.2～5.0モル%の0-アリルフエノキシ基を含む、特許請求の範囲第11項記載の組成物。
13. 安定剤がマグネシウムビス(3-オキシピコリンアミド)である、特許請求の範囲第7項および第10項～第12項のいずれか1項記載の組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は高温で使用する際に遭遇する可能性がある環境中で約260℃(500°F)までの温度に暴露される場合のポリホスファゼン加硫物の熱分解防止に関する。特に、本発明はポリホスファゼンの熱分解防止のための協力的に作用する添加剤の組合わせをかかるポリホスファゼン中へ添加することに関する。

(4)

異なつていてもよく、 $n$  は3より大きい整数好ましくは20～50,000である)で示される他の同様な物質を含むものとする。 $X$  基の中には、例えば米国特許第3,972,841号記載のように幾らかの不飽和を含むものであつてもよい。

かかるポリホスファゼンの熱分解を防止するための努力は、従来、塩基性金属酸化物または同様な化合物あるいは金属ジチオカルバミン酸塩をポリホスファゼンに添加することに向けられて来た。金属酸化物はこれらの重合体に不溶であるため、活性度が比較的低下した。金属ジチオカルバミン酸塩はある程度これら重合体に可溶であるが、長期経時の際に架橋(ゲル化)を促進することと過酸化物硬化剤と相溶性がないことのために使用が制限される。金属ジチオカルバミン酸塩の使用は米国特許第3,843,596号に記載されており、この特許はアルカリおよびアルカリ土類金属の塩基性無機化合物の使用も記載し、

(6)

特許請求の範囲に入れている。

ポリホスファゼンの熱分解に対する安定化のためのその他の先行技術の提案は米国特許第3,867,341号および1976年2月26日付米国特許出願第661,688号に記載されており、上記出願には2-メルカプトベンゾチアゾールの亜硫酸塩をこの目的に使用することが記載されている。

これらの安定剤および文献中に記載されている他の安定剤の中には、特に日光に長期間暴露したとき、重合体を好ましくない色に着色させる（黄色を褐色にする）傾向のあるものがある。

本発明は、協力的に作用すると思われる安定剤の組合わせを添加することによりポリホスファゼンの熱分解を防止することに関する。重合体の加硫（硬化）または重合体の物理的性質に悪影響を与えず且つ加硫物を顕著に着色することがない添加剤の組合わせを示す。本発明の安定剤はミル、ブラベンダー、

(7)

で示されるポリ（ホスファゼン）と(2)上記ポリ（ホスファゼン）と相溶性であり且つ上記ポリ（ホスファゼン）を熱分解に対して安定化するために十分な量で存在する有機化合物であつて、置換ピコリン酸アミドおよび置換チオピコリン酸アミドから選ばれる有機化合物および上記ピコリン酸アミドを安定剤として有効にさせるのに十分な量の塩基性酸化物から成る安定剤とから成るポリ（ホスファゼン）組成物に関する。好ましくは、XおよびX<sub>1</sub>はフルオルアルコキシまたはフルオルアリールオキシであり且つ塩基性酸化物はMgOである。

本発明の組成物は0.05〜5重量部の量のピコリン酸アミドまたはチオピコリン酸アミドを含むことができる。

ピコリン酸アミドはヒドロキシ、アルキル、アリール、アルコキシおよびハロゲンから選ばれる置換基で置換されていてもよい。

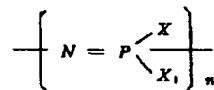
本発明の組成物は重量でピコリン酸アミド

(9)

特開昭53-146758(3)

またはバンベリー混合機または攪和器のような通常の混合装置のいずれかで、特別な操作を行うことなく重合体へ添加することができる。

本発明は、熱老化に対して安定化されたポリ（ホスファゼン）組成物であつて、(1)一般式



（上記一般式中、nは20から約50,000までの整数を示し、XおよびX<sub>1</sub>はおのおのがアルコキシ、置換アルコキシ、アリールオキシ、置換アリールオキシ、ヒドロキシおよびアミノから選ばれる1個の置換基を示し、且つXおよびX<sub>1</sub>は-P=N-主鎖に沿つてランダムに分布し且つポリ（ホスファゼン）は1個または2個以上のランダムに分布した基を含む）

(8)

の1〜20倍のMgOを通常含む。一般に、MgOの量は上記ポリホスファゼンの1〜20重量部の範囲である。

好ましくは、ピコリン酸アミドは3-ヒドロキシピコリン酸アミドである。

本発明の安定化ポリホスファゼンはエラストマー、プラスチックまたは熱可塑性エラストマー中に主要成分として存在することができる。

本発明の安定化ポリホスファゼンは繊維に形成することもある。

基XおよびX<sub>1</sub>の0.2〜5.0%が不飽和である過酸化物硬化ポリホスファゼン組成物と同様に、本質的に安定化ポリホスファゼンから成る加硫物品も得ることができる。

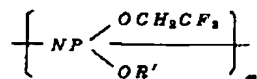
他の好ましい組成物は、基XがOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>であり且つX<sub>1</sub>がOCH<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>y</sub>CF<sub>3</sub>H（ここでyは1、3、5、7または9であり且つこれらの混合物である）とOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub>との混合物である組成物である。この場合、通常

(10)

X:Y, の比は 95:5 ~ 50:5 であり且つポリ(ホスファゼン)はさらに 0.2 ~ 5.0 モル多の。-アリルフエノキシ基を含む。

好ましい安定剤はマグネシウムビス(3-オキシピコリン酸アミド)である。

以下に示す実施例では、一般式



(上記一般式中、OR' は  $\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_m\text{CF}_3\text{H}$  (m は 1, 3, 5, 7, 9 である) であり且つ n は約 20 ~ 50,000 またはそれ以上である)

のポリホスファゼン電合体 100 重量部と過酸化物硬化剤以外の全部の添加剤とをブラベンダー混合器中で 10 分間混合した。このマスターパッチを包囲温度に冷却し、55℃のミルに加え、次に過酸化物硬化剤をミルに加えた。十分な時間混練を行つて硬化剤を完全に確実な分布させた後、このパッチを 272.4

(11)

サンコーティングを有する沈降シリカである。

\*\* バルカッパ (Vulcup) 40 KE は  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルペンゼン担持パーゲス (Burgess) クレーの 40/60 混合物であり、p-異性体と m-異性体の両方が不特定比で存在する。このものはハーキュレス社 (Hercules Inc.) から発売されている。

(13)

mm × 272.4 mm × 1.27 mm (6" × 6" × 0.05") のスラブに成形した後、約 171℃で 30 分間硬化させた。硬化スラブから試験リングを切り取り、175℃で 240 時間老化させた。次に、老化されたリングの物理的性質を未老化対照物と比較した。種々の量の安定剤 3-ヒドロキシピコリンアミドを次の組成物と配合した。

物 質	部
電合体	100
シリカ (キューン (Quoo) WR82)*	30
酸化マグネシウム	6
過酸化物 (バルカッパ (Vulcup) 40 KE)**	1.25
安定剤	第1表中に示す量

実施例 1 ~ 9 は MgO の量が一定で 3-ヒドロキシピコリン酸アミドの量を変えた場合の影響を示す。

\* キューン (Quoo) WR 82 はフィラデルフィアクォールツ社 (Philadelphia Quartz, Inc.) から発売されている、適当なシリカ

(12)

第 1 表

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
安定剤, $Phr$	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
100%伸びモジュラス, $MPa$									
未老化	6.9	8.0	7.9	7.2	7.5	7.8	7.0	7.7	7.4
175℃、240時間	2.7	3.5	4.3	5.2	5.5	5.6	5.6	5.9	5.6
保持率, %	39	44	54	76	73	72	80	77	76
引張強さ, $MPa$									
未老化	9.8	10.1	9.9	7.5	8.3	8.4	8.3	8.3	8.4
175℃、240時間	5.4	5.7	6.6	6.2	6.8	5.9	6.0	6.2	5.9
保持率, %	55	56	67	83	82	70	72	75	70

(14)

充填剤の性質および量は臨界的ではなく、各実施例中のシリカ充填剤の代わりにカーボンブラック充填剤を用いることができる。

ピコリン酸アミドとの組合わせに有効な  $MgO$  の量は重量でピコリン酸アミドと約等重量部から20倍までの量でよい。ポリホスファゼン100部につき  $MgO$  約1~20部の範囲が有効であることがわかっており、重合体100部につき3~10部が好ましい。

3-ヒドロキシピコリン酸アミドのほか、ピリジン環の4位、5位または6位にアルキル、アリール、アルコキシまたはハロゲン置換基を有する他のピコリン酸アミドおよび他の3-置換ピコリン酸アミド、特に3-ヒドロキシチオピコリン酸アミドおよび3-メルカプトチオピコリン酸アミドは同様な  $MgO$  との協力作用を示す。

対応する量の  $ZnO$  も  $MgO$  と同様に挙動することがわかっており、本発明の範囲から逸脱することなく  $MgO$  の代わりに使用することが

(15)

できる。

$MgO$  も  $ZnO$  も不在の場合、第2表から明らかなように、ピコリン酸アミドは硬化ポリホスファゼン中の安定剤として有効でない。

(16)

## 第2表

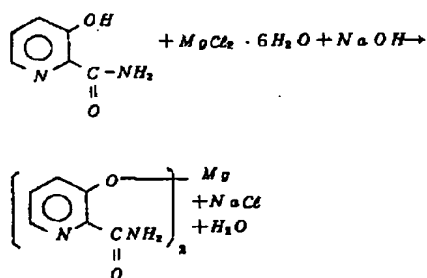
塩化マグネシウムが存在しない場合の  
3-ヒドロキシピコリン酸アミドの評価

	A	B	C	D	E
重合体 (PNF-200R)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
シリカ	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3-ヒドロキシピコリン酸アミド	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
過酸化物 (バルカツプ40KE)	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
100%伸びモジュラス, MPa					
未老化	7.3	5.7	6.5	6.6	5.4
175℃、240時間	4.6	3.3	3.6	3.4	2.8
保持率, %	63	58	55	52	52
引張強さ, MPa					
未老化	8.3	9.0	9.1	9.5	8.0
175℃、240時間	7.1	6.4	6.7	6.7	5.8
保持率, %	86	71	74	66	73

(17)

重合体の安定化におけるMgOとピコリン酸アミドとの協働方式に関して拘束されたいはないが、ピコリン酸アミドのマグネシウム化合物の使用によつても安定化が達成され、かかる化合物が本発明の好ましい安定剤であることがわかった。

マグネシウムビス(3-オキシピコリン酸アミド)は次のようにして製造される。



4.8g (0.11モル)の水酸化ナトリウムを含む水300mlに0.1モル(13.8g)の3-ヒドロキシピコリン酸アミドを溶解して炭黄色溶液を得た。この溶液に塩化マグネシ

(18)

ウム6水化物の溶液(水100ml中に11.2g、0.55モル)を包囲温度で滴加し、白色沈殿を生成させた。添加終了後、沈殿をろ過によつて集め、水で数回洗つて吸蔵されている塩化ナトリウムを除いた後、真空下に乾燥した。生成物は16.5gであり、2分子の水和水を含んでいた。元素分析および質量分光分析によつて構造を確認した。生成物は300℃以上で輝黄色となり、330℃以上で容積が減少したが、370℃以下では融解しなかつた。

このマグネシウムピコリン酸アミドを安定剤として用いる以外は前記実施例と同様にしてポリホスファゼン重合体を混合し、成形し且つ試験した。得られた結果は第3表に示す通りである。

(19)

## 第 3 表

ポリフルオルホスファセン加硫物中におけるマグネシウム  
ビス(3-オキシピコリン酸アミド)の評価

	A	B	C	D	E
電合体 (PNF-200 <sup>R</sup> )	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
シリカ (キユーソ WR 82)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
MgO	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
バルカップ 40KE	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
安定剤	-	1.0	2.0	3.0	4.0
100%伸びモジュラス, MPa					
未老化	7.3	6.8	6.6	6.7	6.3
175℃ 240時間	4.0	4.5	5.9	6.5	7.1
保持率, %	54	66	89	97	113
引張強さ, MPa					
未老化	9.2	8.4	7.9	7.8	8.3
175℃ 240時間	6.8	7.5	8.7	8.1	8.0
保持率, %	74	89	110	104	96

(20)

混合、成形ならびに試験条件は既述の条件  
と同一であつた。

前記実施例において、処方中に用いたポリ  
ホスファセンは置換基が米国特許第3,515,688  
号記載のトリフルオルエトキシ ( $-OCH_2CF_3$ )  
とテロマーフルオルアルコキシ ( $-OCH_2(CF_2)_n$   
 $CF_2H$ ) であり、両置換基の比がモル多基準  
で約70/30であるポリホスファセンである。  
この重合体は  $n$  が 20~50,000 であり、  
分子量分布が D.W.カールソン (D.W. Carlson)  
らがジャーナルオブポリマーサイエンス  
(the Journal of Polymer Science) 14 巻  
1379~1395 頁に発表した報文の第三  
表記載の分子量分布と同様であるポリホス  
ファセンを含んでいた。

代理人 弁理士 河 野 昭

(21)

## 手続補正書(自給)

昭和53年4月18日

特許庁長官 熊谷善二 殿

## 1. 事件の表示

昭和53年特 許 願 第 32248 号

## 2. 発明の名称

ポリホスファセンの安定化

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

フリガナ  
住 所 特・ファイアーストーン・タイム・アンド・ラバー・  
フリガナ 氏 名 (名称) カンパニー

## 4. 代 理 人

〒107  
住 所 東京都港区赤坂二丁目2番21号  
第26森ビル306号 電話583-5043  
氏 名 弁理士 (6689) 河 野 昭

## 5. 補正命令の日付

## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対象

図面(タイプライター)  
53.4.18  
出願第2号  
52770

## 8. 補正の内容

別紙のとおり